

Уменьшение случайных погрешностей количественного хроматографического анализа при использовании растворителя в качестве дополнительного стандарта

И.Г. Зенкевич*, Д.В. Прокофьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 198504, С-Петербург, Университетский просп., 26

*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 29 марта 2016 г., после исправления – 20 апреля 2016 г.

Основным источником погрешностей количественного хроматографического анализа способами внешнего стандарта и стандартной добавки, основанных на измерении абсолютных площадей пиков определяемых компонентов, являются трудно учитываемые потери проб при их дозировании в хроматографическую колонку. Для подавления таких погрешностей нами ранее была предложена модификация указанных способов, предполагающая введение дополнительных стандартов в анализируемые образцы с целью замены абсолютных площадей пиков относительными величинами. Дальнейшее развитие этого подхода показало, что вместо дополнительно вводимых в образцы стандартов можно использовать содержащиеся в них растворители, что продемонстрировано на примере модельных смесей с концентрациями аналитов 20-30 мг/мл. Количества растворителя в дозируемых пробах превышали количества таких целевых компонентов в 30-40 раз, что, тем не менее, позволило обеспечить относительные стандартные отклонения относительных площадей пиков на уровне 1-5 % вне зависимости от потерь проб при дозировании. Степень неопределенности результатов при замене абсолютных площадей пиков относительными величинами (отношения их относительных стандартных отклонений) уменьшилась в 4-20 раз. Рассматриваемый подход не предусматривает никаких дополнительных операций подготовки проб, а на химическую природу растворителей, так же как и других дополнительных стандартов, нет никаких ограничений, так как параметры их пиков необходимы только для вычисления относительных площадей хроматографических сигналов.

Ключевые слова: Хроматография, количественный анализ, метод внешнего стандарта, метод стандартной добавки, использование растворителя в качестве дополнительного стандарта.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 2, pp. 147-153

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.2.005

Decreasing the uncertainty of chromatographic quantitation by using the solvent as an additional standard

Igor G. Zenkevich*, Denis V. Prokofiev

St. Petersburg State University, Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation

*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Submitted 29 March 2016, received in revised form 20 April 2016

The principal sources of results uncertainties of chromatographic quantification methods such as external standard and standard addition are non-controlled losses of the samples injected into the chromatographic column. To suppress such uncertainties we have proposed the modifications of these methods by applying additional standards. It meant replacing the absolute peak areas by their relative values. Further elaboration of this approach showed that solvents contained in the samples can be used as additional standards. This was illustrated by the analyses of model mixtures with the concentrations of target analytes ca. 20-30 mg/mL where the relative standard deviations of peak ratios appeared to be about 1-5 % despite the irreproducibility of the injections. The total uncertainty of the results decreased by 4-20 times. The approach under the consideration required no additional procedures of sample preparation, as well as no restrictions on the

chemical origins of the solvents. This was due to the parameters of its peaks being required only for the calculation of relative areas of chromatographic peaks.

Keywords: Chromatography, quantification, external standard, standard addition, application of a solvent as an additional standard.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой различных способов количественного хроматографического анализа, в том числе внешнего стандарта и стандартной добавки, является значительное уменьшение точности (правильности и повторяемости) результатов при наличии неконтролируемых потерь проб при их дозировании в хроматографические колонки. Причина таких потерь чаще всего состоит в износе элементов дозирующих устройств (микрошприцев). Обычно рекомендуемое применение автоматических дозаторов [1] в таких условиях не может обеспечить необходимую воспроизводимость дозирования, потому что такие дозаторы безусловно гарантируют воспроизводимое время нахождения шприцев в нагретых зонах испарителей, но не оказывают влияния на потери проб в самих шприцах.

Однако, как недавно было показано, существуют такие модификации способов количественного хроматографического анализа, прежде всего внешнего стандарта и стандартной добавки, которые позволяют не устранить, а скомпенсировать подобные эффекты [2]. Они предполагают введение в образцы дополнительных стандартов и замену в расчетных формулах абсолютных площадей пиков целевых (определяемых) компонентов S_x соответствующими относительными площадями $S_x/S_{\text{доп.ст}}$, где $S_{\text{доп.ст}}$ – площадь пика дополнительного стандарта. Суть предлагаемых модификаций на примере способа внешнего стандарта можно прокомментировать следующим образом. Для определения неизвестной концентрации целевого компонента в образце этим способом необходим анализ раствора с известной концентрацией этого же соединения (внешнего стандарта). При равенстве дозируемых количеств каждого из образцов $V_x = V_{\text{ст}}$ результат определений следует из простейшей пропорции:

$$C_x = C_{\text{ст}} S_x / S_{\text{ст}}, \quad (1)$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрации определяемого компонента в двух образцах, S_x и $S_{\text{ст}}$ – средние значения соответствующих площадей пиков.

При использовании формулы (1) для серии параллельных определений **сначала усредняют площади хроматографических пиков**, т.е. вычисляют средние значения S_x и $S_{\text{ст}}$, а лишь **потом их отношения** $S_x / S_{\text{ст}}$. Случайную составляющую относительной погрешности результата определений δC_x можно оценить по известному соотношению (2), используя относительные стандартные отклонения (статистически независимы) площадей хроматографических пиков, δS_x и $\delta S_{\text{ст}}$:

$$\delta C_x \approx [\delta S_x^2 + \delta S_{\text{ст}}^2]^{1/2}. \quad (2)$$

Величины δS_x и $\delta S_{\text{ст}}$ в значительной степени определяются именно воспроизводимостью дозирования проб в хроматограф. Если потери проб на этой стадии не удастся полностью устранить, то их можно скомпенсировать, вводя в образцы дополнительные стандарты. При этом для упрощения вычислений и устранения источников дополнительных погрешностей желательно обеспечить равенство концентраций дополнительного стандарта в анализируемом образце и внешнем стандарте: $C_{\text{доп.ст}(x)} = C_{\text{доп.ст}(ст)}$. Выполнение этого условия легко достижимо: оно реализуется добавкой равных количеств (по массе или по объему) дополнительного стандарта (или его раствора) к равным количествам двух образцов. Тогда основное расчетное уравнение модифицированного способа внешнего стандарта при $C_{\text{доп.ст}(x)} = C_{\text{доп.ст}(ст)}$ приобретает следующий вид:

$$C_x = C_{\text{ст}} (S_x/S_{\text{доп.ст}(x)})_{\text{ср}} / (S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}(ст)})_{\text{ср}}, \quad (3)$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ – концентрации определяемого компонента в двух образцах, S_x , $S_{\text{ст}}$, $S_{\text{доп.ст}(x)}$ и $S_{\text{доп.ст}(ст)}$ – соответствующие площади пиков, $(S_x/S_{\text{доп.ст}(x)})_{\text{ср}}$ и $(S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}(ст)})_{\text{ср}}$ – средние значения относительных площадей пиков.

Наиболее принципиальным отличием соотношений (3) и (1) оказываются различные последовательности выполнения операций усреднения исходных данных и собственно вычислений по формулам¹. В случае уравнения (3) значения площадей пиков S_x , $S_{\text{доп.ст}(x)}$ и их отношения $S_x/S_{\text{доп.ст}(x)}$, так же как и $S_{\text{ст}}$, $S_{\text{доп.ст}(ст)}$ и их отношения $S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}(ст)}$, определяют из одних и тех же соответствующих хроматограмм (то есть они не являются статистически независимыми), поэтому **сначала вычисляют отношения** $(S_x/S_{\text{доп.ст}(x)})$ и $(S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}(ст)})$, а только **после этого проводят их усреднение** для получения конечных результатов. В результате степень неопределенности результатов определений способом внешнего стандарта (отношения относительных стандартных отклонений) уменьшается в 6-38 раз [2]. Преимущества рассматриваемого подхода обусловлены тем, что в уравнении для оценки относительной погрешности результатов фигурируют не относительные стандартные отклонения абсолютных площадей пиков, а относи-

1 Формально после сокращения на сомножитель $S_{\text{доп.ст}(x)} = S_{\text{доп.ст}(ст)}$ формула (3) сводится к формуле (1). Однако именно эта операция с формулой (3) недопустима, так как сначала нужно вычислить отношения $S_x/S_{\text{доп.ст}(x)}$ и $S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}(ст)}$ для исходных (не усредненных) данных.

тельные стандартные отклонения (коэффициенты вариации) их отношений:

$$\delta C_x \approx [\delta(S_x/S_{\text{доп.ст}})^2 + \delta(S_{\text{ст}}/S_{\text{доп.ст}})^2]^{1/2}. \quad (4)$$

При использовании модифицированного способа внешнего стандарта важно отметить два момента. Во-первых, заявленное увеличение точности не требует специальной квалификации аналитика и, во-вторых, на химическую природу дополнительного стандарта практически нет никаких ограничений, так как он необходим только для перевода абсолютных площадей пиков определяемых компонентов в относительные величины.

Аналогичная модификация была предложена и для способа стандартной добавки [2]. Его базовый вариант предполагает анализ исходного образца и образца с добавленным к нему известным количеством определяемого компонента ($M_{\text{доб}}$):

$$M_x = M_{\text{доб}} S_x / [S_{x+\text{доб}} - S_x] = M_{\text{доб}} / [S_{x+\text{доб}}/S_x - 1], \quad (5)$$

где M_x и $M_{\text{доб}}$ – массы определяемого компонента в образце и его стандартной добавки, S_x и $S_{x+\text{доб}}$ – площади пиков компонента до и после добавки; значения площадей пиков усредняют **до вычисления по этой формуле**.

Для оценки случайной составляющей относительной погрешности этого способа используют формулу (6) [2, 3]:

$$\delta M_x \approx [S_{x+\text{доб}} / (S_{x+\text{доб}} - S_x)] \cdot [\delta S_x^2 + \delta S_{x+\text{доб}}^2]^{1/2}. \quad (6)$$

В модифицированном варианте способа абсолютные величины S_x и $S_{x+\text{доб}}$ заменяют отношениями ($S_x/S_{\text{доп.ст}}$) и ($S_{x+\text{доб}}/S_{\text{доп.ст}}$), а усреднение результатов проводят **после вычисления этих отношений** [2].

При всех преимуществах рассматриваемой модификации способов количественного анализа, существует еще один весьма привлекательный на практике способ ее реализации. Как ни удивительно, но можно обойтись без введения дополнительных компонентов в анализируемые образцы и соответствующие им растворы внешних стандартов. В **качестве дополнительного стандарта можно использовать растворитель**, несмотря на то, что его содержание в образцах, как правило, существенно превышает содержание характеризующих компонентов ($C_{\text{раств}} >> C_x$). Такой прием требует нескольких специальных комментариев.

Концентрации определяемых компонентов в изучаемых образцах и соответствующих им растворах внешних стандартов (условно обозначены цифрой 1), а также до (2) и после (3) стандартной добавки, несколько отличаются, $C_{\text{раств}}(1) >> C_x$, $C_{\text{раств}}(2) >> C_{\text{ст}}$, $C_{\text{раств}}(3) >> C_{x+\text{доб}}$. Следовательно, несколько отличаются и концентрации растворителя, поскольку $C_{\text{раств}}(\%) = (100 - C_x)$. Однако поскольку во всех случаях значения $C_{\text{раств}}$ значительно превышают величины C_x , $C_{\text{ст}}$ и

$C_{x+\text{доб}}$, то относительно небольшими различиями между $C_{\text{раств}}(1) \geq C_{\text{раств}}(2) \geq C_{\text{раств}}(3)$ можно пренебречь.

Во-вторых, в зависимости от используемых колонок, дозируемых количеств проб и температурных режимов хроматографического анализа следует если не учесть, то хотя бы обсудить возможность массовой перегрузки колонки и/или детектора. Если для разделения используют капиллярные колонки, то по низкокипящим растворителям как основным компонентам проб они практически всегда оказываются перегруженными. Это проявляется в значительном уширении их пиков и асимметрии (появлении «хвостов») [4]. Однако эти эффекты чаще всего не связаны с перегрузкой ионизационно-пламенного детектора (ПИД) и, следовательно, с искажением площадей таких деформированных пиков. Перегрузка детектора может наблюдаться только при использовании насадочных колонок и/или при чрезмерно высоких температурах разделения, когда пики становятся слишком «узкими». Именно размывание хроматографических пиков обеспечивает приемлемую точность регистрации их площадей с использованием большинства современных аналого-цифровых преобразователей аналитических сигналов (программно-аппаратные комплексы MultiChrom, UniChrom, ChromTech и другие).

Ближайшим аналогом рассматриваемой модификации способов количественного анализа является подход, разрабатываемый С.В. Черепицей (Минск, Беларусь). При определении примесей в этиловом спирте и алкогольной продукции методом внутреннего стандарта в качестве такого стандарта предложено использовать основной компонент – этанол [5-9]. Однако существенным отличием этого варианта от рассматриваемого нами представляется то, что метод внутреннего стандарта предполагает предварительное определение градуировочных коэффициентов примесей относительно стандарта, а в нашем случае это не требуется. В этом состоит принципиальное отличие **внутреннего и дополнительного** стандартов

Небезынтересно заметить, что основные положения рассматриваемого подхода (выбор основных компонентов матриц в качестве стандартов) хорошо известны и их применяют в различных аналитических методах, в частности, атомно-эмиссионной спектроскопии [10-12]. Однако по имеющимся у авторов сведениям в хроматографии такой прием до настоящего времени не использовали. Причины подобного «пренебрежения» до конца не ясны, но ситуация в целом, безусловно, заслуживает пересмотра.

Настоящая работа посвящена рассмотрению ранее не обсуждавшихся возможностей количественного хроматографического анализа модифицированными способами внешнего стандарта и стандартной добавки при использовании растворителя в качестве дополнительного стандарта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление модельных образцов. В качестве модельных образцов использовали растворы двух компонентов в 2-пропанол. Один из них считали определяемым веществом, а второй – дополнительным стандартом. Первый из образцов условно рассматривали как анализируемый, а второй – как стандартный либо полученный из первого в результате добавки определяемого компонента. Растворы хлорбензола (определяемый компонент, 50 и 100 мкл) и 1,2,4-триметилбензола («ч.», для хроматографии, дополнительный стандарт, 50 мкл) в 2 мл 2-пропанола (Вектон, Санкт-Петербург) готовили по объему (образец № 1). Образец № 2 состоял из изопентилового спирта (определяемый компонент, 50 и 100 мкл) и 1-гексанола («ч.», дополнительный стандарт, 50 мкл) в таком же объеме 2-пропанола. Концентрации всех аналитов и стандартов пересчитывали в массо-объемные единицы (мг/мл) с учетом их плотностей при комнатной температуре. Для дозирования определяемых компонентов и стандартов использовали шприц МШ-50, растворителя – медицинский шприц объемом 2 мл.

Условия хроматографического анализа. Хроматографический анализ образцов проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с ПИД с использованием колонки со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Режим анализа: изотерма 120 °С, газ-носитель азот, объемная скорость 4.5 мл/мин (линейная скорость 44.2 см/с), деление потока при дозировании проб 5.0 : 1, температура испарителя 150 °С, температура детектора 200 °С. При моделировании низкой воспроизводимости дозирования использовали сильно изношенный микрошприц МШ-1 (АО «Цвет», г. Дзержинск), активно эксплуатировавшийся в течение приблизительно года при выполнении студенческих практических работ по хроматографии в Ресурсном образовательном центре «Химия» при Институте химии СПбГУ. Для моделирования «нормальной» воспроизводимости выбрали не использовавшийся ранее микрошприц «Газохром-101»². Объем дозируемых проб 0.5 мкл, число параллельных определений при низкой воспроизводимости дозирования составляло не менее 20, при «нормальной» – не менее пяти.

Статистическую обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Origin (версии 4.1 и 8.1) и Excel (Microsoft Office 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики степени невоспроизводимости площадей пиков, обусловленной неконтролируемыми потерями анализируемых проб при их дозировании в хроматографическую колонку, целесообразно упомянуть ранее опубликованные данные (см. табл. 1 из статьи [2]). Это значения площадей пиков целевых компонентов, полученные для проб, последовательно дозируемых с использованием недостаточно герметичного (раздел таблицы «низкая воспроизводимость») и ранее не использовавшегося шприцев («нормальная воспроизводимость»)². Несмотря на наглядность, представление такой информации достаточно «громоздко» и малоинформативно, так что в настоящей работе аналогичные данные опущены. Для более наглядной характеристики разброса было рекомендовано использование гистограмм [2], но это требует параллельного дозирования не менее 20 проб.

Суть предлагаемого подхода настолько проста, что обсуждение результатов оказывается весьма кратким. В табл. 1 настоящей статьи сопоставлены относительные стандартные отклонения непосредственно измеряемых площадей пиков двух модельных компонентов [хлорбензол (I) и изопентиловый спирт (II)] в сравнении с относительными стандартными отклонениями отношений площадей пиков этих же компонентов к площадям пиков 2-пропанола (растворитель). Наиболее показательной представляется часть таблицы, относящаяся к низкой воспроизводимости дозирования, когда относительные погрешности измерения площадей целевых компонентов варьируют в диапазоне 8-50 %, а растворителя 9-53 %. В то же время вариации отношений ($S_x/S_{\text{раств}}$) соответствуют диапазону всего 1.6-5.4 %, что эквивалентно уменьшению относительных стандартных отклонений в 5-20 раз (!). Поскольку «нормальная» воспроизводимость дозирования изначально составляла 3-4 % отн., то снижение степени неопределенности результатов в этом случае закономерно становится менее значительным, но все-таки приблизительно равно четверем (правая часть таблицы). В целом же полученные оценки возможности снижения случайной составляющей погрешностей результатов при использовании растворителя в качестве дополнительного стандарта полностью соответствуют оценкам, полученным при введении в образцы дополнительного компонента, которые рассмотрены в публикации [2, (табл. 2)]. Для упрощения их сравнения структуры соответствующих таблиц сохранены идентичными.

В табл. 2 приведены результаты количественного определения хлорбензола (I) и изопентилового спирта (II) в модельных образцах с концентрациями 19-26 мг/мл способами внешнего стандарта и стандартной добавки в их «традиционных» вариантах и при использовании растворителя (2-пропанол) в качестве дополнительного стандарта. Содержание растворителя в дозируемых пробах превы-

2 По аналогии со статьей [2] авторы считают необходимым специально отметить, что моделирование низкой и «нормальной» воспроизводимости в настоящей работе никак не связано с торговыми марками использованных микрошприцев, а обусловлено только сроками и условиями их предшествующей эксплуатации.

Таблица 1

Сравнение абсолютных и относительных стандартных отклонений непосредственно измеряемых площадей пиков хлорбензола (I) и изопентилового спирта (II) в модельных образцах и их отношений к площадям пиков 2-пропанола (растворитель) в условиях различной воспроизводимости дозирования проб (метод внешнего стандарта)

Table 1

Comparison of absolute and relative standard deviations of directly measured peak areas of chlorobenzene (I) and isopentanol (II), and their ratios to peak areas of 2-propanol (solvent) at different reproducibility of sample injection (method of external standard)

Воспроизводимость дозирования	Низкая				«Нормальная»	
Образец	Анализируемый		Условно стандартный		Анализируемый	Условно стандартный
Определяемый компонент → Характеристика массива данных ↓	(I)	(II)	(I)	(II)	(II)	(II)
$S_{\text{раств}} \pm s(S_{\text{раств}}) \cdot 10^{-5}$	3.4 ± 1.7	7.8 ± 0.6	5.3 ± 1.6	5.2 ± 2.0	8.2 ± 0.2	7.8 ± 0.3
$\delta_1 = \delta(S_x)$, %	53	8.8	32	40	3.5	4.2
$\delta(S_{\text{раств}})$, %	50	8.4	31	39	2.8	3.5
$\delta_2 = \delta(S_x / S_{\text{раств}})$, %	5.4	1.9	1.6	4.6	0.9	1.1
$(S_x / S_{\text{раств}}) \pm s(S_x / S_{\text{раств}})$	17.5 ± 0.9	22.6 ± 0.4	8.4 ± 0.1	11.5 ± 0.5	21.8 ± 0.2	11.0 ± 0.1
Отношение относительных стандартных отклонений, (δ_1 / δ_2) (мера уменьшения степени неопределенности результатов)	9.8	4.6	20	8.7	3.9	3.8

шает количества целевых компонентов в ~30-40 раз, следовательно, отношения площадей их пиков имеют приблизительно такой же порядок. Тем не менее, все без исключения результаты (полу-

ченные как способами внешнего стандарта, так и стандартной добавки) хорошо совпадают с заданными концентрациям аналитов; их абсолютные стандартные отклонения составляют $\pm (0.3 \div 1.4)$

Таблица 2

Сравнение результатов количественного определения хлорбензола (I) и изопентилового спирта (II) [$C_x \pm s(C_x)$] в модельных образцах методами внешнего стандарта и стандартной добавки «традиционным» способом (без дополнительного стандарта) и при использовании 2-пропанола (растворитель) в качестве дополнительного стандарта в условиях различной воспроизводимости дозирования. Жирным шрифтом набраны корректные результаты определений

Table 2

Comparison of the results of chlorobenzene (I) and isopentanol (II) [$C_x \pm s(C_x)$] quantification in model samples by methods of external standard and standard addition in the "traditional" mode (without additional standard) and with the use of 2-propanol (solvent) as additional standard at different reproducibility of sample injection. Acceptable results of quantification are shown in bold

Воспроизводимость дозирования	Заданная концентрация, мг/мл	Метод внешнего стандарта, $C_x \pm s(C_x)$, мг/мл		Метод стандартной добавки, $C_x \pm s(C_x)$, мг/мл	
		Без дополнительного стандарта	Растворитель в качестве дополнительного стандарта	Без дополнительного стандарта	Растворитель в качестве дополнительного стандарта
Низкая	26.4 (I)	16.0 ± 9.9	25.4 ± 1.4	11 ± 10	24.4 ± 2.5
	19.3 (II)	28 ± 12	18.9 ± 0.9	56 ± 94	18.5 ± 1.7
«Нормальная»	19.3 (II)	19.8 ± 1.1	18.9 ± 0.3	20.4 ± 2.4	18.6 ± 0.6

мг/мл для способа внешнего стандарта и закономерно несколько больше [$\pm (0.6 \div 2.5)$ мг/мл] для метода стандартной добавки. Это полностью соответствует результатам работы [2, табл. 3] при использовании дополнительного стандарта, вводимого в образцы в количествах, сравнимых с содержанием определяемых компонентов.

Небезынтересно заметить, что в рассматриваемом подходе нет никаких ограничений на выбор в качестве дополнительных стандартов любых компонентов анализируемых образцов, регистрируемых в виде индивидуальных пиков, в том числе примесей, а также неидентифицированных соединений.

Таким образом, главным выводом работы оказывается следующее заключение: при низкой воспроизводимости дозирования проб количественный анализ любыми способами за исключением, возможно, внутреннего стандарта, закономерно приводит к неприемлемым результатам. Уменьшение их погрешностей может быть достигнуто модификацией способов внешнего стандарта и стандартной добавки, а именно использованием дополнительных стандартов. При этом важно, что в качестве таких стандартов можно применять не искусственно вводимые в анализируемые образцы компоненты, а присутствующие в них растворители. При последующей обработке результатов все площади пиков целевых компонентов заменяют отношениями площадей пиков целевых компонентов и растворителей. Как и в работе [2] следует отметить, что дополнительным преимуществом охарактеризованного варианта оказывается возможность существенного уменьшения количества параллельных определений.

Рассматриваемый подход настолько прост в реализации, а его преимущества в снижении погрешностей количественного хроматографического анализа столь существенны, что его целесообразно рекомендовать в качестве рутинного приема при обработке и представлении результатов, получаемых методами внешнего стандарта и стандартной добавки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.

Авторы благодарят профессора А.И. Дробышева (Институт химии СПбГУ) за полезную консультацию по способам количественного анализа в атомно-эмиссионной спектроскопии, а также Редакцию журнала «Аналитика и контроль» за ссылку [12].

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was carried out using the equipment of the "Chemistry" Resource Center at the Chemical Institute

of St. Petersburg State University. The authors express their gratitude to the staff of the Center for assistance.

The authors are also grateful to Professor A.I. Drobyshev for his useful consultation on quantitative methods in atomic emission spectroscopy, as well as to the Editorial of "Analytics and Control" journal for reference [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. New York: Academic Press. 2011. 632 p.
2. Зенкевич И.Г., Прокофьев Д.В. Уменьшение погрешностей хроматографического анализа методами внешнего стандарта и стандартной добавки за счет использования дополнительных стандартов // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 4. С. 302-309.
3. Зенкевич И.Г., Климова И.О. Применение метода стандартной добавки для количественного хроматографического анализа // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 10. С. 1048-1054.
4. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Overloading control of gas chromatographic systems // *J. Sep. Sci.* 2015. V. 38. P. 2848-2856.
5. Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом определении примесей / С.В. Черепица [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 4. С. 416-420.
6. Хроматографическое определение примесей с использованием метода внутреннего стандарта / С.В. Черепица [и др.] // *Партнеры и конкуренты. Лабораториум*. 2004. № 8. С. 35-39.
7. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography / S.V. Charapitsa [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2013. V. 61. P. 2950-2956.
8. Разработка стандарта для контроля качества алкогольной продукции / С.В. Черепица [и др.] // *Стандарты и качество*. 2014. № 5 (923) С. 40-42.
9. Новый метод определения количества примесей в алкогольной продукции методом газовой хроматографии / С.В. Черепица [и др.] // *Виноделие и виноградарство*. 2015. № 2. С. 12-16.
10. Зайдель А.Н., Калитеевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.-Л.: ГИФМЛ, 1960. 688 с.
11. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. СПб. Изд. С-Петербург. ун-та. 1997. 200 с.
12. Danzaki Y, Wagatsuma K. Hydrogen H β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Bunseki Kagaku*. 2004. V. 53, № 7. P. 743-748.

REFERENCES

1. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. New York: Academic Press. 2011. 632 p.
2. Zenkevich I.G., Prokofiev D.V. [Decreasing the chromatographic quantitation uncertainty using the external standard and standard addition methods with additional standards]. *Analitika i kontrol'* [Analytics & Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 302-309 (In Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.007.
3. Zenkevich I.G., Klimova I.O. Use of the Standard Addition Method in Quantitative Chromatographic Analysis. *J. of Anal.*

- Chem.*, 2006, vol. 61, no. 10, pp. 967-972. doi: 10.1134/S1061934806100042.
4. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Overloading control of gas chromatographic systems. *J. Sep. Sci.*, 2015, vol. 38, pp. 2848-2856. doi: 10.1002/jssc.201401471.
 5. Cherepitsa S.V., Bychkov S.M., Kovalenko A.N., Mazanik A.L., Selezmina N.M., Seredinskaya O.B. The Use of the Major Component (Solvent) as an Internal Standard in the Gas-Chromatographic Determination of Impurities. *J. of Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no. 4, pp. 368-371.
 6. Cherepitsa S.V., Bychkov S.M., Gatsikha S.V., Kovalenko A.N., Mazanik A.L., Selezmina N.M. [Chromatographic determination of impurities using method of internal standard]. *Partnery i konkurenty. Laboratorium*. [Partners & Competitors. Laboratorium], 2004, no. 8, pp. 35-39 (In Russian).
 7. Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N.V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N., Zayats N.I., Kotov Yu.N. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 2013, vol. 61, pp. 2950-2956. doi: org/10.1021/jf3044956
 8. Cherepitsa S., Zadreiko Yu., Kulevich N., Sytova S. [Elaborating the standard for quality control of alcoholic production]. *Standarty i kachestvo* [Standards & Quality], 2014, no. 5(923), pp. 40-42 (In Russian).
 9. Cherepitsa S.V., Sytova S.N., Zakharov M.A., Peschanskaya V.A., Guguchkina T.I., Markovskii M.G., Yakuba Yu.F. [New method of quantitative determination of impurities of alcoholic production using gas chromatography]. *Vinodelie i vinogradarstvo* [Winemaking & Viticulture], 2015, no. 2, pp. 12-16 (In Russian).
 10. Zaidel' A.N. Kaliteevskii N.I., Lipis L.V., Chaika M.P. *Emissionnyi spectral'nyi analiz atomnykh materialov* [Emission spectral analysis of atomic materials] Moscow-Leningrad: Phys.-Mathematical Publ. 1960. 688 p. (In Russian).
 11. Drobyshchev A.I. *Osnovy atomnogo spectral'nogo analiza* [Basics of Atomic Spectral Analysis]. St. Petersburg. State University Publ. 1997. 200 p. (In Russian).
 12. Danzaki Y, Wagatsuma K. Hydrogen H_β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Bunseki Kagaku*, 2004, vol. 53, no. 7, pp. 743-748.